

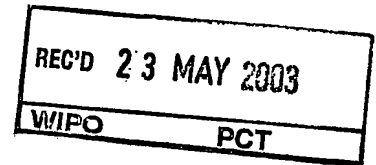


Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

PCT/JP03/04282
14 SEP 2004
01.05.03



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02007306.0

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

01.05.03

Anmeldung Nr:
Application no.: 02007306.0
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 03.04.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.
35-58, Sakashita 3-chome
Itabashi-ku
Tokyo
JAPON

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Photoinitiatoren und ihre Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08F2/00

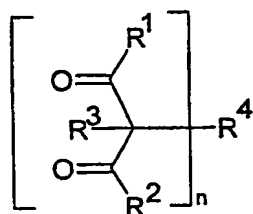
Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

Photoinitiatoren und ihre Verwendung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen

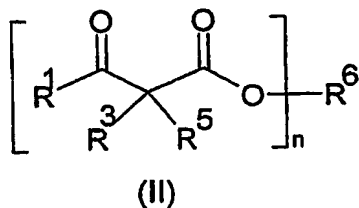


worin

(I)

R¹ und R² identisch oder unterschiedlich sind und jeweils einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen,
R³ einen unsubstituierten oder mit Ether-, Ester-, Keton- oder Cyanogruppen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen,
R⁴ einen ein- bis sechswertigen, unsubstituierten oder mit Ether-, Ester-, Keton-, Cyano- oder Urethangruppen oder aromatischen Ringen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen bedeuten und n eine ganze Zahl von 1-6 ist.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen,



worin

R¹ einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen,

R^3 und R^5 einen unsubstituierten oder mit Ether-, Ester-, Keton- oder Cyanogruppen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen, R^6 einen ein- bis sechswertigen, unsubstituierten oder mit Ester und/oder Ether und/oder Urethangruppen und/oder aromatischen Ringen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen bedeuten und n eine ganze Zahl von 1-6 ist.

Die Erfindung betrifft zusätzlich oligomere und polymere Photoinitiatoren, die aus Verbindungen, die eine oder mehrere aktivierte Vinylgruppen tragen und Verbindungen, die eine oder mehrere CH-acide Methylengruppen tragen, hergestellt wurden sowie deren Verwendung für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin photopolymerisierbare Gemische, bestehend aus mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder mindestens einem oligomeren oder polymeren Photoinitiator, hergestellt aus Verbindungen, die eine oder mehrere aktivierte Vinylgruppen tragen und Verbindungen, die eine oder mehrere CH-acide Methylengruppen tragen.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen, wobei man zu den polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindungen mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder mindestens einen oligomeren oder polymeren Photoinitiator, der aus Verbindungen, die eine oder mehrere aktivierte Vinylgruppen tragen und Verbindungen, die eine oder mehrere CH-acide Methylengruppen tragen, hergestellt wurde, hinzufügt und die Mischung anschliessend mit energiereicher Strahlung bestrahlt.

Photoinitiatoren haben in der Technik eine grosse Bedeutung erlangt, insbesondere bei der schnellen Härtung von dünnen Schichten, wie zum Beispiel bei der Härtung von Lacken und Druckfarben auf Metall, Papier, Kunststoff und Holz. Die Photoinitiatoren sind Bestandteil photohärtender Systeme, da in der Regel keine der polymerisierbaren Reaktionspartner in der Lage ist ausreichend energiereiche

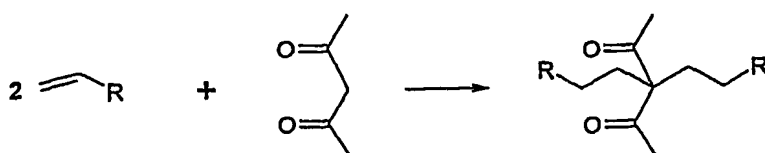
Strahlung, meist UV-Strahlung, zu absorbieren und dabei Startradikale zu bilden, die die Polymerisation auslösen. Deshalb müssen Photoinitiatoren zugesetzt werden, die die Strahlung ausreichend absorbieren und Startradikale bilden, welche die Polymerisation auslösen oder die aufgenommene Energie zur Radikalbildung auf polymerisierbare Stoffe übertragen. Zu diesem Thema besteht eine umfangreiche Vorliteratur [K.K: Dietliker et al., „Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation“, Volume 3, Chemistry & Technology of UV and EB Formulations for Coatings, Inks and Paints, (Ed.: P.K.T Oldring), SITA Technology, London, 1991].

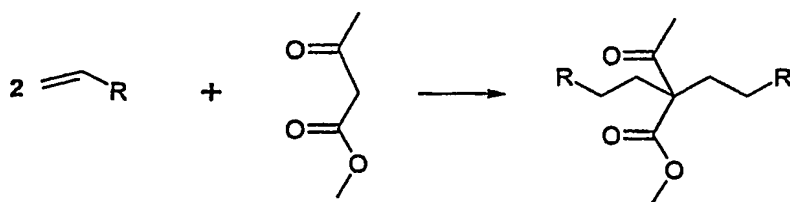
Wir haben nun unerwartet gefunden, dass sich Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) gut zur Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen eignen. Ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind zum Beispiel Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylsäureamide oder N-Vinylpyrrolidon.

Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind solche besonders gut zur Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen geeignet, deren Reste R^3 und R^4 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-R}^1$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-R}^1$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ bedeuten und bei denen n gleich 1 ist.

Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind solche besonders gut zur Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen geeignet, deren Reste R^3 und R^5 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-R}^1$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-R}^1$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ bedeuten und bei denen n gleich 1 ist.

Die Verbindungen der Formeln (I) und (II), die sich gemäss der Erfindung besonders gut als Photoinitiatoren eignen und die die oben beschriebenen Reste mit Ester, Keton oder Cyanogruppen tragen, lassen sich leicht durch eine einfache einstufige Synthese aus aktivierten vinylgruppenhaltigen Verbindungen und Verbindungen die CH-acide Methylengruppen tragen, gemäss den nachstehenden Reaktionsgleichungen erhalten, worin die Reste R eine Ester-, Keton- oder Cyanogruppe bedeuten.





Aktiviert Vinylverbindungen sind in der Regel Vinylverbindungen, deren Doppelbindung in Konjugation mit Mehrfachbindungen treten kann. Verbindungen, die sich zur Herstellung der erfindungsgemässen Photoinitiatoren eignen, sind zum Beispiel Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurehexylester, Acrylsäureethylhexylester, Acrylsäureoctylester, Acrylsäurehexadecylester, Acrylsäurebenzylester, Acrylsäurecyclopentadienylacrylat, Acrylsäureisobornylester, Acrylsäure(2-hydroxyethyl)ester, Acrylsäure(2-hydroxypropyl)ester, Propylenglykolmonoacrylsäureester, Acrylsäure(2-carboxyethyl)ester, Acrylsäure(2-phenoxyethyl)ester, Acrylnitril, Vinylmethylketon und Acrylamid.

Verbindungen mit sogenannten CH-aciden Methylengruppen, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei Carbonylgruppen in der 1,3-Stellung besitzen und am Kohlenstoff zwischen den Carbonylgruppen ein oder bevorzugt zwei aktive Wasserstoffatome tragen, die unter zweifacher C-C-Knüpfung auf zwei aktivierte Vinylgruppen übertragen werden können. Beispiele für Verbindungen mit CH-aciden Methylengruppen, die sich zur Herstellung der erfindungsgemässen Photoinitiatoren eignen, sind Pentan-2,4-dion, Hexan-2,4-dion, Heptan-2,4-dion, 1-Methoxy-2,4-pentandion, 1-Phenyl-1,3-butandion, 1,3-Diphenyl-1,3-propandion, Benzoylessigsäuremethylester, Benzoylessigsäureethylester, Benzoylessigsäurebutylester, Propionylessigsäureethylester, Propionylessigsäurebutylester, Butyrylessigsäuremethylester, Acetessigsäuremethylester, Acetessigsäureethylester, Acetessigsäureisopropylester, Acetessigsäurebutylester, Acetessigsäure-tert.-butylester, Acetessigsäure(2-methoxyethyl)ester, Acetessigsäure-(2-ethylhexyl)ester, Acetessigsäurelauryl ester 2-Acetoacetoxyethylacrylat, 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat und Acetessigsäurebenzylester.

Die Reaktion der aktivierten Vinylgruppen mit CH-aciden Methylengruppen ist bekannt und wird in der Literatur auch als eine sogenannte „Michael-Addition“ bezeichnet. Sie wird in der Regel durch spezielle Katalysatoren beschleunigt, wie starke Basen oder Ammoniumhalogenide. Die Menge an zugesetztem Katalysator beträgt 0.1-5.0% Gewichtsprozent bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, bevorzugt 0.4-2.0% Gewichtsprozent. Die Reaktionstemperatur beträgt 25-150°C, bevorzugt 50-110°C. Während der Reaktion der aktivierten Vinylverbindungen mit den CH-aciden Methylengruppen wird die Reaktionsmischung mit Luft begast. Zusätzlich kann bei empfindlichen Vinylverbindungen auch ein Polymerisationsinhibitor in einer Menge von 0.01 bis 0.5 Gewichts% zugesetzt werden, um eine ungewollte Gelierung während der Herstellung zu verhindern. Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind zum Beispiel 4-Methoxyphenol Phenothiazin und Hydrochinon. Die nach der oben beschriebenen Herstellungsmethode erhaltenen Produkte sind flüssig oder fest und können durch Destillation unter vermindertem Druck oder durch Umkristallisieren weiter aufgereinigt werden.

Gegenstand der Erfindung sind ausserdem oligomere und polymere Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen, die aus Verbindungen, die eine oder mehrere aktivierte Vinylgruppen tragen und Verbindungen, die eine oder mehrere CH-acide Methylengruppen enthalten, hergestellt wurden.

Beispiele für Verbindungen, die eine oder mehrere aktivierte Vinylgruppen enthalten und die sich zur Herstellung der erfindungsgemässen oligomeren und polymeren Photoinitiatoren eignen sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurehexylester, Acrylsäureethylhexylester, Acrylsäureoctylester, Acrylsäurehexadecylester, Acrylsäurebenzylester, Dicyclopentenylacrylat, Acrylsäureisobornylester, Acrylsäure(2-hydroxyethyl)ester, Acrylsäure(2-hydroxypropyl)ester, Propylenglykolmonoacrylsäurester, Acrylsäure(2-carboxyethyl)ester, Acrylsäure(2-phenoxyethyl)ester, 1,2-Ethandioldiacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, ethoxyliertes Neopentylglykoldiacrylat, propoxyliertes Neopentylglykoldiacrylat,

Tripropylenglykoldiacrylat, Bisphenol-A-diglycidyletherdiacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-diglycidyletherdiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat, propoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat, propoxyliertes Glycerintriacyrat, Tris(2-acryloyloxyethyl)isocyanurat, Pentaerythrittriacyrat, ethoxyliertes Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythrittetraacyrat, ethoxyliertes Pentaerythrittetraacyrat, Ditrithylolpropanetetraacyrat, Dipentaerythritpentaacyrat, Dipentaerythrithexaacyrat sowie acrylatgruppenhaltige Oligomeren und Polymeren, erhalten durch Umsetzung von Polyepoxiden mit Acrylsäure (Epoxyacrylate) oder erhalten durch Umsetzung von Polyesterpolyolen mit Acrylsäure beziehungsweise monomeren Alkylacrylaten (Polyesteracrylate), Acrylnitril, Vinylpyrrolidon und Vinylmethylketon.

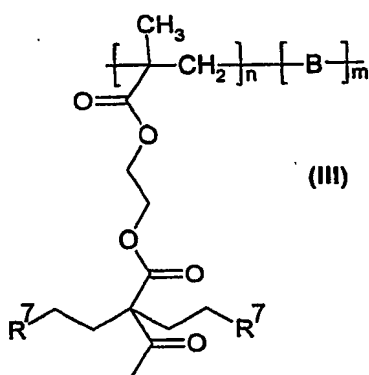
Verbindungen, die eine oder mehrere CH-acide Methylengruppen enthalten und die sich zur Herstellung der erfindungsgemässen oligomeren und polymeren Photoinitiatoren eignen, sind zum Beispiel:

Pentan-2,4-dion, Hexan-2,4-dion, Heptan-2,4-dion, 1-Methoxy-2,4-pentandion, 1-Phenyl-1,3-butandion, 1,3-Diphenyl-1,3-propandion, Benzoylessigsäuremethylester, Benzoylessigsäureethylester, Benzoylessigsäurebutylester, Propionylelessigsäureethylester, Propionylelessigsäurebutylester, Butyrylessigsäuremethylester, Acetessigsäuremethylester, Acetessigsäureethylester, Acetessigsäureisopropylester, Acetessigsäurebutylester, Acetessigsäure-tert.-butylester, Acetessigsäure(2-methoxyethyl)ester, Acetessigsäure-(2-ethylhexyl)ester, Acetessigsäurelaurylester, 2-Acetoacetoxyethylacrylat, 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat, Acetessigsäurebenzylester, 1,4-Butandioldiacetoacetat, 1,6-Hexandioldiacetoacetat, Neopentylglykoldiacetoacetat, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol-diacetoacetat, Cyclohexandimethandioldiacetoacetat, ethoxyliertes Bisphenol-A-diacetoacetat, Trimethylolpropantriacetoacetat, Glycerintriacetoacetat, Pentaerythrittriacetoacetat, Pentaerythrittetraacetoacetat, Ditrithylolpropanetetraacetoacetat, Dipentaerythrithexaacetoacetat sowie acetoacetatgruppenhaltige Oligomeren und Polymeren, erhalten durch Umesterung von Acetessigsäureethylester mit oligomeren oder polymeren Polyolen und acetoacetatgruppenhaltige Oligomeren und Polymeren, erhalten durch Copolymerisation von 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat. Besonders geeignet sind

Benzoylessigsäureethylester, Acetessigsäuremethylester, Acetessigsäureethylester, Phenyl-1,3-butandion und Pentan-2,4-dion, 1,3-Diphenyl-1,3-propandion und polymere Diacetoacetate, die durch Umesterung von ungesättigten Polyesterdiolen mit Ethylacetoacetat hergestellt wurden.

Die Reaktionsbedingungen für die Herstellung der oligomeren und polymeren Photoinitiatoren sind ähnlich wie bei den monomeren Photoinitiatoren und entsprechen den allgemein bekannten Reaktionsbedingungen der Michael-Addition [Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. Auflage, Berlin 1986 Seite 509-510]. Aufgrund der Vielfalt der entstehenden Strukturen, kann keine allgemeine Formel für alle erfindungsgemässen oligomeren und polymeren Photoinitiatoren angegeben werden, so dass diese hauptsächlich über ihre Herstellung und die Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen definiert werden müssen. Trotzdem sind nachstehend zwei repräsentative Formeln abgebildet, um die relevanten Struktureinheiten näher zu erklären.

So liefert zum Beispiel die Umsetzung von Verbindungen die eine aktivierte Vinylgruppe tragen mit Copolymeren, die mehrere CH-acide Methylengruppen in der Seitenketten tragen, Produkte mit der Formel (III)



worin

B eine Wiederholungseinheit, entstanden durch Polymerisation eines beliebigen Vinylmonomers,

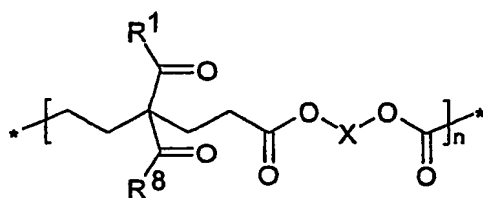
n eine ganze Zahl von 1-100,

m eine ganze Zahl von = 0-100,

R^7 die Gruppen COO-R^1 , CO-R^1 , CN und

R¹ einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen, bedeuten.

Die Umsetzung von Verbindungen, die zwei aktivierte Vinylgruppen tragen, mit Verbindungen die eine CH-acide Methylengruppe enthalten, ergibt zum Beispiel Produkte der Formel (IV)



worin

(IV)

X = einen divalenten Kohlenstoffrest mit 2-24 Kohlenstoffatomen,

R¹ einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen,

R⁸ einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen oder O-R¹ bedeuten und n eine ganze Zahl von 1-100 ist.

Werden jedoch Verbindungen, die mehr als zwei aktivierte Vinylgruppen enthalten, wie zum Beispiel Trimethylolpropantriacrylat mit Verbindungen umgesetzt, die eine oder sogar mehrere CH-acide Methylengruppen tragen, sind keine übersichtlichen, allgemein gültigen Formeln für die entstandenen Produkte mehr darstellbar. Die erfindungsgemässen Produkte werden hier über die Zusammensetzung und die Herstellung unter den Bedingungen der Michael-Addition definiert. Dabei ist das Verhältnis von Vinylgruppe zu CH-acider Gruppe entscheidend, da bei ungeeigneter Wahl der molaren Verhältnisse eine Gelierung oder Vernetzung eintreten kann und das Produkt unbrauchbar wird. Hier obliegt es dem Fachman das optimale Verhältnis von Vinylgruppen zu CH-aciden Methylengruppen, die difunktionell sind, da sie mit zwei Vinylgruppen reagieren können, zu ermitteln. Es kann sowohl ein Überschuss an Acrylatgruppen, als auch ein Überschuss an CH-aciden Gruppen eingesetzt werden, der sich jeweils nach Funktionalität und eingesetzten molaren Mengen richtet. Eine Hilfe zur Ermittlung geeigneter molarer Verhältnisse kann auch die Berechnung des Gelpunktes liefern. Hier gehen die eingesetzten Stoffmengen (Mole), und die Funktionalität der Verbindungen in die Berechnung ein.

Der Gelpunkt kann nach folgender Formel abgeschätzt werden:

$$P \text{ (gel)} = \frac{2}{F} \times 100$$

mit

$$F = \frac{\text{Gesamtzahl der Equivalente} - \text{Zahl der überschüssigen Equivalente}}{\text{Gesamtzahl der Mole beim Start}}$$

P (gel) gibt an, bei welchem Umsatz der Reaktion mit einer Gelierung zu rechnen ist. Ist P (gel) zum Beispiel grösser als 100, ist damit zu rechnen, dass ein löslicher polymerer Photoinitiator entsteht.

Weitere Literatur zu diesem Thema findet sich auch in „Resins for Surface Coatings“ Volume 1, P. Oldring (Ed.), SITA Technology London, 1987, Seite 137-139.

Die zuvor beschriebenen erfindungsgemässen oligomeren und polymeren Verbindungen sind flüssig bis hochviskos und besitzen Molekulargewichte von 500 bis 30000 und eignen sich als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) oder die oligomeren und polymeren Verbindungen, die aus Verbindungen, die eine oder mehrere aktivierte Vinylgruppen tragen und aus Verbindungen, die eine oder mehrere CH-acide Methylengruppen tragen, hergestellt wurden, können erfindungsgemäss als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation, beziehungsweise Photohärtung, von ethylenisch ungesättigten Verbindungen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäss anzuwendenden Verbindungen der Formel (I) oder (II) werden in der Regel zu den zu polymerisierenden ethylenisch ungesättigten Verbindungen in einer Menge von 1-15 Gewichts%, vorzugsweise 2-10 Gewichts% zugesetzt. Bei den erfindungsgemässen oligomeren und polymeren Photoinitiatoren ist die einzusetzende Menge grösser und liegt im Bereich von 2-40 Gewichts%, bevorzugt 5-30% Gewichtsprozent. Von den ethylenisch ungesättigten Verbindungen können besonders solche gut photopolymerisiert werden, die durch Heteroatome aktiviert sind. Beispiele hierfür sind Verbindungen aus der Gruppe der Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Acrylamide, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Nach der Zugabe

des erfindungsgemässen Photoinitiators der allgemeinen Formel (I) oder (II) oder des oligomeren oder polymeren Photoinitiators, ist dieser zu lösen. Dies geschieht durch Rühren und oder Erwärmen des Gemisches.

Nach der vollständigen Lösung der erfindungsgemässen Photoinitiatoren in den ethylenisch ungesättigten Verbindungen entstehen erfindungsgemässe härtbare Gemische, die mit energiereicher Strahlung, vorzugsweise ultravioletter Strahlung, photopolymerisiert werden können.

Für den speziellen Einsatz der Photohärtung werden die erfindungsgemässen monomeren, oligomeren oder polymeren Photoinitiatoren in ethylenisch ungesättigten Verbindungen gelöst, die zwei oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen tragen.

Beispiele für solche Verbindungen sind 1,2-Ethandioldiacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, ethoxyliertes Neopentylglykoldiacrylat, propoxyliertes Neopentylglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Bisphenol-A-diglycidyletherdiacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-diglycidyletherdiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, propoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, propoxyliertes Glycerintriacrylat, Tris(2-acryloyloxyethyl)isocyanurat, Pentaerythrittriacrylat, ethoxyliertes Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, ethoxyliertes Pentaerythrittetraacrylat, Ditrिमethylolpropanetetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat sowie acrylatgruppenhaltige Oligomeren und Polymeren, erhalten durch Umsetzung von Polyepoxiden mit Acrylsäure (Epoxyacrylate) oder erhalten durch Umsetzung von Polyesterpolyolen mit Acrylsäure beziehungsweise monomeren Alkylacrylaten (Polyesteracrylate) oder erhalten durch Umsetzung von Isocyanatprepolymeren mit 2-Hydroxyethylacrylat (Polyurethanacrylate) sowie acryliertes Sojabohnenöl und acryliertes Silikonöl.

Die härtbaren Gemische können neben den erfindungsgemässen Photoinitiatoren auch weitere bekannte Photoinitiatoren wie Benzophenon, Michler's Keton, Dialkoxyacetophenone, Hydroxyalkylacetophenone, Aminoalkylphenone, Acylphosphinoxide und sogenannte Sensibilisatoren wie Isopropylthioxanton und 3-Ketocumarin enthalten.

Die erfindungsgemässen härtbaren Gemische können weiterhin auch sogenannte amingruppenhaltige Beschleuniger enthalten wie Tributylamin, N-Methyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, Triethanolamin, Piperidin, Morpholin, Piperazin und acrylierte Amine, erhalten aus 1,6-Hexandioldiacrylat und Ethanolamin.

Zur Reduzierung der Sauerstoffinhibierung können zusätzlich wachsartige Verbindungen zugesetzt werden, die infolge mangelnder Löslichkeit in den erfindungsgemässen Gemischen bei beginnender Polymerisation aufschwimmen und eine dünne Schutzschicht zwischen dem Luftsauerstoff und dem polymerisierenden Gemisch ausbilden. Zusätzlich können auch autooxidable Verbindungen wie zum Beispiel Allylether zugesetzt werden, die in manchen Fällen eine Reduzierung der Sauerstoffinhibierung bewirken können.

Die härtbaren Gemische können weiterhin die bekannten Zusatzstoffe enthalten, zum Beispiel Füllstoffe wie Kieselsäure, Gips, Talkum, Verlaufsmittel, Benetzer wie Polyelektrolyte, Entgasungsmittel wie Polysiloxan-Copolymere, Gleit- und Fliessmittel, Tenside, Mattierungsmittel und Weichmacher wie Phthalate.

Die erfindungsgemässen Gemische werden zur Photopolymerisation oder Photohärtung nach dem erfindungsgemässen Verfahren energiereicher Strahlung, vorzugsweise ultravioletter Strahlung ausgesetzt. Als Strahlungsquellen können Sonnenlicht oder künstliche Strahlung, die in handelsüblichen Quecksilber Hoch-, Mittel-, Niederdrucklampen oder in Xenon oder Wolframlampen erzeugt wird. Die Wellenlänge der angewandten Strahlung beträgt 200-500 nm, bevorzugt 250-350 nm. Die Bestrahlungsdauer hängt von der Menge und Art des eingesetzten erfindungsgemässen Photoinitiators ab und kann einen Teil einer Sekunde bis mehrere Minuten betragen. Bei der Massenspolymerisation kann die Bestrahlungsdauer aber auch im Bereich von Stunden liegen. Hier obliegt es dem Ermessen des Fachmanns für die angestrebte Anwendung die geeignetsten Photopolymerisationsbedingungen zu ermitteln.

Die bevorzugte Anwendung für das erfindungsgemässe Verfahren der Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen ist die Strahlungshärtung dünner Schichten multifunktionaler acrylsäurestergruppenhaltiger Gemische. Hierbei werden die zu vernetzenden Gemische auf geeignete Substrate,

wie zum Beispiel Papier, Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyvinylidenchlorid, Aluminium, Stahl oder Holz aufgetragen und unter UV-Bestrahlung an Luft oder unter Schutzgas gehärtet. Diese Methode ist für die Herstellung von beständigen Holzlacken und Dosenüberzügen sowie für die Trocknung beziehungsweise Härtung von Druckfarben von Bedeutung. Die erfindungsgemässen oligomeren und polymeren Photoinitiatoren besitzen aufgrund ihres wesentlich höheren Molekulargewichts nur eine geringe Neigung zur Diffusion durch feste Polymerschichten. Sie eignen sich deshalb besonders in Anwendungsgebieten, wo eine Migration unumgesetzter Photoiniatorreste in andere angrenzende Endprodukte, wie zum Beispiel Lebensmittel, vermieden werden soll.

Als Beispiele zur Photovernetzung wurden die erfindungsgemässen Gemische als dünne Beschichtungen unterschiedlicher Zusammensetzung auf Aluminiumbleche aufgebracht und unter UV-Strahlung vernetzt. Die gehärteten Beschichtungen wurden nach der Bestrahlung mit UV-Licht mit unterschiedlichen Bleistiften auf ihre Härte und mit Methylethylketon (MEK) auf ihre Lösemittelbeständigkeit untersucht. Die nachfolgende Tabelle beschreibt Beispiele für die Photohärtung der erfindungsgemässen Gemische, die ethylenisch ungesättigte Verbindungen und die erfindungsgemässen Photoinitiatoren aus den Beispielen, enthalten.

Tabelle:

System	Photoinitiator aus Beispiel	Konzentration (Gewichts%)	Testsubstanzen	Eingestrahle Energie ¹	Lösemittel- beständigkeit ²	Bleistift- härte ³
1	1	3	UV-Überdrucklack ⁴	0.6 J/cm ²	> 75	H-2H
2	1	7	UV-Überdrucklack ⁴	0.6 J/cm ²	> 75	2H-3H
3	3	8	UV-Überdrucklack ⁴	0.6 J/cm ²	~ 30	HB
4	1	5	Epoxyacrylat ⁵	0.6 J/cm ²	> 75	3H
5	2	10	Epoxyacrylat ⁵	0.6 J/cm ²	> 75	2H
6	1	5	Polyesteracrylat ⁶	0.6 J/cm ²	> 75	H
7	3	10	Polyesteracrylat ⁶	0.6 J/cm ²	> 75	H
8 ⁸	5	3	Epoxyacrylat ⁷	0.1 J/cm ²	> 75	4H
9	10	30	Epoxyacrylat ⁵	0.6 J/cm ²	> 75	2H
10	10	30	Polyesteracrylat ⁶	0.6 J/cm ²	> 75	2H
11	10	40	Überdrucklack ⁴	0.6 J/cm ²	> 75	H

¹eingestrahlte Lichtmenge zur Vernetzung mit einer F 300H-Lampe (Summe UV-A-B-C), gemessen mit einem Radiometer der Firma EIT.

²Lösemittelbeständigkeit des gehärteten Filmes, getestet durch wiederholtes Reiben auf der Beschichtungsoberfläche mit einem in Methyläthylketon (MEK) getränkten Zellstoff-Tuch. Gemessen wurde die Zahl der Reibversuche, sogenannte Doppelhübe, bei der noch keine sichtbare Beschädigung der Beschichtung auftrat.

³Bleistifthärte nach der Härtung, bei der der Film die erste sichtbare Beschädigungen aufweist.

⁴Überdrucklack, bestehend aus 40% Tripropylenglykoldiacrylat, 30% Trimethylolpropantriacyrlat und 30% Bisphenol-A-diglycidyletherdiacrylat.

⁵Epoxyacrylat Ebecryl 120 der Firma UCB.

⁶Polyesteracrylat Ebecryl 835 der Firma UCB.

⁷Epoxyacrylat, erhalten durch Umsetzung von Epilcon 1050, der Firma DIC mit Acrylsäure.

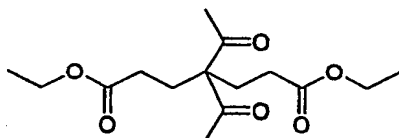
⁸Die Härtung wurde bei 110°C durchgeführt, da das zu vernetzende Gemisch bei 25°C fest ist.

Die Herstellung der erfindungsgemässen monomeren, oligomeren und polymeren Photoinitiatoren wird nun durch die Beispiele 1-10 näher erklärt.

Beispiele:

Beispiel 1:

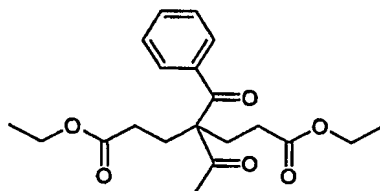
4,4-Diacetylheptandisäure-1,7-diethylester



20 ml Acetylaceton wurden mit 40ml Ethylacrylat und 1,5g Diazabicycloundecen vermischt und unter Luftzufuhr 3 Stunden bei 80°C gerührt. Anschliessend wurde das Produkt destilliert. Siedepunkt: 155°C (10^{-2} mbar). Das destillierte Produkt kristallisierte in Rhomben aus und besass laut gaschromatographischer Analyse eine Reinheit von 99.4%. Schmelzpunkt: 64°C.

Beispiel 2:

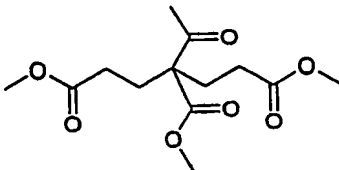
4-Acetyl-4-(phenylcarbonyl)heptandisäure-1,7-diethylester



44.0g Benzoylacetone wurden mit 80.2g Ethylacrylat vermischt und 1.0g Diazabicycloundecen und 0.05g 4-Methoxyphenol zugegeben. Anschliessend wurde unter Luftzufuhr 7 Stunden bei 85°C gerührt. Danach wurde der Überschuss an Ethylacrylat abdestilliert. Es blieb eine hellbraune Flüssigkeit zurück, die laut gaschromatographischer Analyse eine Reinheit von 91% besitzt.

Beispiel 3:

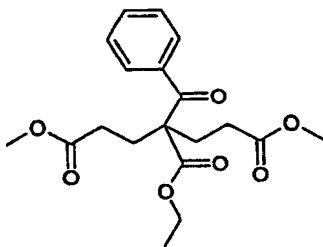
4-Acetyl-4-(ethoxycarbonyl)heptandisäure-1,7-dimethylester



50.0g Methylacetoacetat wurden mit 100.0g Methylacrylat vermischt und 0.6g Tetramethylguanidin und 0.05g 4-Methoxyphenol zugegeben. Anschliessend wurde unter Luftzufuhr 3 Stunden bei 85°C gerührt. Danach wurde der Überschuss an Methylacrylat abdestilliert. Es blieb das gelbliche, flüssige Rohprodukt mit einer Reinheit von 91% zurück, welches anschliessend destilliert wurde. Siedepunkt: 145°C (10⁻² mbar). Reinheit: (GC > 99 %).

Beispiel 4:

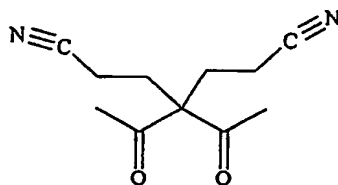
4-(Ethoxycarbonyl)-4-(phenylcarbonyl)heptandisäure-1,7-dimethylester



96.0g Benzoylessigsäureethylester wurden mit 300.0g Methylacrylat gemischt und mit 3.0g Diazabicycloundecen versetzt. Die Mischung wurde auf 100°C erwärmt und gerührt. Nach einer Reaktionszeit von jeweils 2 und 4 Stunden wurden nochmals 2.0g beziehungsweise 1.0g Diazabicycloundecen zugesetzt. Nach 6 Stunden wurde das überschüssige Ethylacrylat abdestilliert. Es entstand das Produkt mit einer Reinheit von >80%.

Beispiel 5:

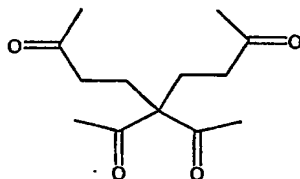
3,3-Diacetylpentan-1,5-dicarbonitril



15.0g Acetylaceton wurden mit 0.25g KOH, gelöst in 2.5 ml Methanol, versetzt. Danach wurden 35.0g Acrylnitril so zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur 40°C nicht überstieg. Während der Reaktion fällt das Produkt aus und wurde anschliessend abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt 185-186°C. Reinheit > 98%.

Beispiel 6:

5,5-Diacetylnonan-2,8-dion



40,0g Methylvinylketon wurden mit einer Mischung aus 15.0g Acetylaceton und 0.35g Tetramethylguanidin tropfenweise versetzt, so dass die Reaktionstemperatur 40°C nicht überstieg. Anschliessend wurde der Überschuss and Methylvinylketon unter verminderten Druck (200 mbar) abdestilliert. Es entstand das Produkt mit einer Reinheit von 96%. Schmelzpunkt: 59°C.

Beispiel 7:

50g eines Tetraacetoacetat, hergestellt durch Umesterung von Pentaerithrit und Ethylacetoacetat, wurden mit 100g Ethylacrylat und 2g einer 10%igen methanolischen KOH Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden bei

80°C gerührt. Danach wurde der basische Katalysator mit Essigsäure neutralisiert. Es blieb ein hochviskoses, gelblich gefärbtes Öl zurück. Molekulargewicht $M_w = 860$.

Beispiel 8:

30 g eines Copolymers mit 80 Gewichts% 2-Acetoacetoxyethylacrylat und 20 Gewichts% Methylmethacrylat (Molekulargewicht $M_w = 15000$, Glasübergangstemperatur = 46°C) wurde mit 50g Ethylacrylat und 1.5g Tetramethylguanidin versetzt und 4 Stunden bei 90°C gerührt. Anschliessend wurde der Überschuss an Ethylacrylat abdestilliert und das Produkt in Toluol aufgenommen und in n-Heptan ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. (Molekulargewicht $M_w = 17500$, Glasübergangstemperatur = 32°C)

Beispiel 9:

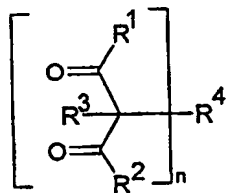
0.10 mol Acetylaceton wurden mit 0.195 mol Tripropylenglykoldiacrylat und 0.45g Tetramethylguanidin gemischt und mit Luft begast. Nach dem Anspringen der Reaktion wurde gewartet bis die Reaktionstemperatur 90°C erreichte, danach wurde auf 80°C abgekühlt und 1 Stunden bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen besass das Produkt eine Viskosität von 12000 mPas bei 25°C und ein Molekulargewicht von $M_w = 2000$.

Beispiel 10:

50.0g Trimethylolpropantriacrylat, 50g Tripropylenglykoldiacrylat und 15.0g Ethylacetoacetat wurden gemischt, auf 50°C erwärmt, mit 1.5g Diazabicycloundecen (DBU) versetzt und mit Luft begast. Nach dem Anspringen der Reaktion wurde gewartet bis die Reaktionstemperatur 110°C erreichte, danach wurde auf 80°C abgekühlt und 1 Stunden bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen besass das Produkt eine Viskosität von 18000 mPas bei 25°C und ein Molekulargewicht von $M_w = 6000$.

Ansprüche:

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

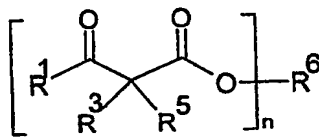


(I)

worin

R¹ und R² identisch oder unterschiedlich sind und jeweils einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen,
R³ einen unsubstituierten oder mit Ether-, Ester-, Keton- oder Cyanogruppen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen,
R⁴ einen ein- bis sechswertigen, unsubstituierten oder mit Ether-, Ester-, Keton-, Cyano- oder Urethangruppen oder aromatischen Ringen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen bedeuten und n eine ganze Zahl von 1-6 ist,

und/oder der allgemeinen Formel (II),



(II)

worin

R¹ einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen,
R³ und R⁵ einen unsubstituierten oder mit Ether-, Ester-, Keton- oder Cyanogruppen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen,
R⁶ einen ein- bis sechswertigen, unsubstituierten oder mit Ester- und/oder Ether- und/oder Urethangruppen und/oder aromatischen Ringen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen bedeuten und n eine ganze Zahl von 1-6 ist,

als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

worin

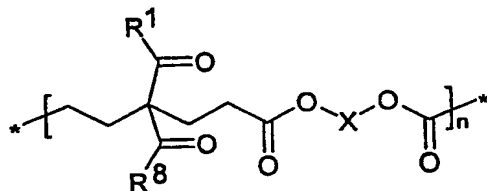
B eine Wiederholungseinheit, entstanden durch Polymerisation eines beliebigen Vinylmonomers,

n eine ganze Zahl von 1-100,

m eine ganze Zahl von = 0-100,

R⁷ die Gruppen COO-R¹, CO-R¹, CN bedeuten.

6. Oligomere und polymere Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin

(IV)

X = einen divalenten Kohlenstoffrest mit 2-24 Kohlenstoffatomen,

R¹ einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen,

R⁸ einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen oder O-

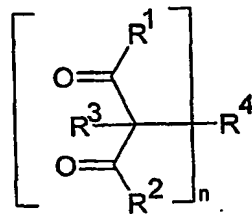
R¹ bedeuten und n eine ganze Zahl von 1-100 ist.

7. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) und (IV) als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.
8. Verfahren zur Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine homogene Mischung aus 60-99% ethylenisch ungesättigten Verbindungen und 40-1 Gewichts% von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) oder oligomerer oder polymerer Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500-30000, erhalten durch Michael-Addition von Verbindungen, die eine oder mehrere aktivierte Vinylgruppen enthalten, mit Verbindungen, die eine oder mehrere CH-acide Methylengruppen tragen, mit energiereicher Strahlung bestrahlt wird.

9. Photovernetzbare Gemische bestehend aus
- a) mindestens einer Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Vinylgruppen trägt und
 - b) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) oder einer Verbindung entstanden durch Michael-Addition aus Verbindungen, die eine oder mehrere aktivierte Vinylgruppen tragen und Verbindungen, die eine oder mehrere CH-acide Methylengruppen tragen.
10. Photovernetzbare Gemische nach Anspruch 9, die zusätzlich bekannte Zusatzstoffe enthalten.

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen

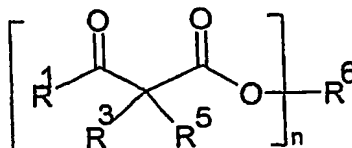


worin

(I)

R¹ und R² identisch oder unterschiedlich sind und jeweils einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen,
R³ einen unsubstituierten oder mit Ether-, Ester-, Keton- oder Cyanogruppen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen,
R⁴ einen ein- bis sechswertigen, unsubstituierten oder mit Ether-, Ester-, Keton-, Cyano- oder Urethangruppen oder aromatischen Ringen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen bedeuten und n eine ganze Zahl von 1-6 ist.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen,



(II)

worin

R¹ einen Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen,

R^3 und R^5 einen unsubstituierten oder mit Ether-, Ester-, Keton- oder Cyanogruppen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen, R^6 einen ein- bis sechswertigen, unsubstituierten oder mit Ester- und/oder Ether- und/oder Urethangruppen und/oder aromatischen Ringen substituierten Alkylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen bedeuten und n eine ganze Zahl von 1-6 ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin oligomere und polymere Photoinitiatoren, die aus Verbindungen mit aktivierten Vinylgruppen und Verbindungen, die CH-acide Methylengruppen tragen, hergestellt wurden sowie deren Verwendung für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

Gegenstand der Erfindung sind zusätzlich photopolymerisierbare Gemische und ein Verfahren zur Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.